



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **60025231 A**(43) Date of publication of application: **08.02.85**

(51) Int. Cl. **H01L 21/30**
B05C 11/08
B05D 1/40

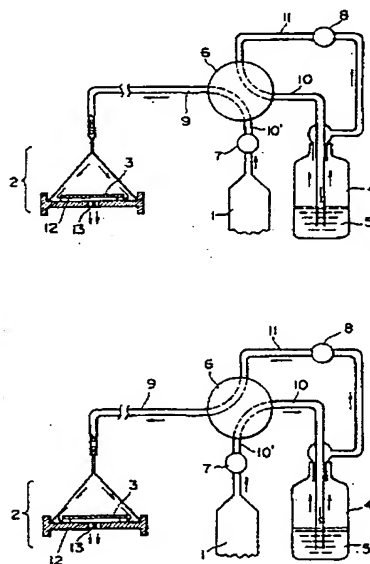
(21) Application number: **58133096**(71) Applicant: **RIKAGAKU KENKYUSHO**(22) Date of filing: **20.07.83**(72) Inventor: **OOTA HIROSHI****(54) APPLICATION OF HEXAMETHYLDISILAZANE AND DEVICE THEREOF****(57) Abstract:**

PURPOSE: To enable to apply HMDS simply and easily to a substrate or to various kind thin films on substrates by a method wherein pretreatment of the surface of the substrate is performed flowing nitrogen gas to apply HMDS vapor carried by nitrogen gas to the surface of the substrate, and post-treatment of the applied surface thereof is performed in succession while flowing nitrogen gas.

CONSTITUTION: A two-positional flow path change-over means 6 is set to the change-over position on one side, and high pure nitrogen gas is flowed to surrounded space 2 from a nitrogen gas source 1 through a pipe line 9 to perform pretreatment of a substrate 3. When the change-over means 6 is set to the change-over position on another side, and nitrogen gas is flowed in the HMDS liquid of a vessel 4, HMDS vapor flows in the surrounded space 2 being carried by nitrogen gas acting as carrier gas, and HMDS is applied to the surface of the substrate. The change-over means 6 is returned to the original change-over position finally, supply of HMDS vapor is stopped, and at the same time, nitrogen gas is flowed again to the surrounded space 2, and post-treatment of the surface of an HMDS film is performed. Accordingly, because treatment is performed

continuously in a flowing nitrogen gas current up to post-treatment from the start, a reaction between steam discharged from the inside wall of the vessel and HMDS vapor can be almost avoided, and a fault to be caused by HMDS can be removed.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio



⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭62-35264

⑤ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭公告 昭和62年(1987)7月31日

H 01 L 21/30
B 05 C 11/08
G 03 C 1/00
5/00
G 03 F 7/00

3 1 2
3 0 1

Z-7376-5F
6804-4F
7267-2H
7267-2H
D-7124-2H

発明の数 2 (全4頁)

⑬発明の名称 ヘキサメチルジシラザンの塗布方法及びその装置

⑮特 願 昭58-133096

⑯公 開 昭60-25231

⑰出 願 昭58(1983)7月20日

⑱昭60(1985)2月8日

⑲発 明 者 太 田 浩 和光市広沢2番1号 理化学研究所内
⑳出 願 人 理 化 学 研 究 所 和光市広沢2番1号
㉑代 理 人 弁理士 中 村 稔 外3名
審 査 官 松 本 邦 夫

1

2

㉒特許請求の範囲

1 窒素ガスを流して基板表面を前処理し、これにつづいて窒素ガスが搬送するヘキサメチルジシラザンの蒸気を基板表面に流してヘキサメチルジシラザンをその表面に塗布し、つづいて窒素ガスを流してその塗布表面を後処理し、その間、常時基板が窒素ガスの流れにより水蒸気と隔絶されていることを特徴とするヘキサメチルジシラザンの塗布方法。

2 窒素ガス源、基板を收容する包囲空間、液相のヘキサメチルジシラザンを收容している容器、及び二位置流路切換え手段を備え、この流路切換え手段の一方の切換え位置では前記の窒素ガス源は流路切換え手段を経て前記の包囲空間へ接続され、同時に前記の容器からの流路は閉じられ、そして他方の切換え位置では前記の窒素ガス源は前記の容器へ接続され、そして前記の容器は前記の包囲空間へ接続されることを特徴とするヘキサメチルジシラザンの塗布装置。

3 前記の基板を收容する包囲空間が、スピナーの回転台と、その上に配置する基板表面に間隙をもつて設置される中央部に排気口を有する平板とによつて構成される特許請求の範囲第2項に記載のヘキサメチルジシラザンの塗布装置。

4 前記の平板が光透過材料である特許請求の範囲第3項に記載のヘキサメチルジシラザンの塗布装置。

発明の詳細な説明

本発明は、基板又は基板上に形成した各種薄膜にヘキサメチルジシラザンを塗布する方法及びその装置に関する。

半導体集積回路素子、超伝導論理回路素子、ジョセフソン接合素子などの製造工程においては、 SiO_2 、 Si_3N_4 などの基板(ウェーハ)表面にフォトリソグラフィや電子ビームレジストを塗布し、露光・エッチング処理(リソグラフィー)することが行われる。このようなリソグラフィーにおける重要な技術的課題の一つに、基板にレジストを如何に密着性良く均一に塗布し得るかということである。

従来、基板とレジストとの密着力を向上させるために、レジスト塗布前にヘキサメチルジシラザン〔 $(\text{CH}_3)_3\text{SiNHSi}(\text{CH}_3)_3$ ：以下、「HMDS」という〕を基板表面に塗布することが行われている(特公昭47-26043号参照)。このHMDSの汎用の塗布方法としては、①スピコート法と②ガス拡散法がある。①の方法はレジスト用スピナーを用いて、HMDS液を基板に塗布する方法であるが、スピナーの内部にHMDS液が飛散し効率が悪い。更に、スピナーの内壁に付着したHMDSが蒸気となり気中の水蒸気と反応してヘキサメチルジシロキサン〔 $(\text{CH}_3)_3\text{SiOSi}(\text{CH}_3)_3$ ：以下、「HMDX」という〕とアンモニア(NH_3)となり、このHMDXが基板上に塗布されたHMDS膜面に多数の斑点状となつて付着し、斑点状となつた部

3

分ではレジストとの密着性が損われる結果、斑点状のレジスト膜の破れが生じ均一なレジストの塗布が難しい。又、アンモニアの臭気がひどく、その臭がとれず作業に影響を及ぼす。

②の方法は、デシケータ等の密閉容器を用いて基板をHMDS蒸気にさらす方法であるが、HMDS蒸気が密閉容器内に存在する空気中の水蒸気及び容器内壁から不可避免的に発生する水蒸気と反応して、前者と同様に、HMDXに起因する多数の斑点状のレジスト膜の破れが散在し支障をきたす。

一方、このようなHMDSの蒸気と気中の水蒸気との反応によるHMDCの影響を回避する塗布法が、近年、③真空ベーク・ベーパープライム法 (Vacuum Bake/vaper Prime System) として提案されている。この方法は、真空容器内に基板を配置し、基板をHMDS蒸気にさらす前とさらした後高温下で脱水ベークを追加する方法である。すなわち、真空容器内に基板を配置し、100~200°C程度的高温下で、真空排気→窒素ガス置換→真空排気→HMDS蒸気導入→真空排気→窒素ガス置換を行うので、①及び②の方法に比較してHMDS蒸気と気中の水蒸気との反応によるHMDXの影響は少ない。しかし、真空排気を止めると同時に真空容器内壁から水蒸気が発生するので、この水蒸気とHMDS蒸気との反応によるHMDXの影響を回避することができず、又、真空ポンプ（ロータリポンプ）からのオイル・ベーパーの逆流による基板の汚染も無視することができず、或いはアンモニアの排気に伴う真空ポンプのシールなどの腐蝕が故障の原因となるなど有効な方法とはいえない。更に、この方法で重要な問題点は、高温下での脱水ベークを行うことである。すなわち、ジョセフソン接合素子などを含む超伝導論理回路素子の製造では、基板上に形成した超伝導薄膜からなるパターン上に更に多層の超伝導薄膜パターンを形成する必要がある。この場合、超伝導薄膜を酸化させないでその上にHMDSを塗布する必要があるが、高温下での脱水ベーク後のHMDS塗布は超伝導薄膜を酸化させてしまうことである。更に又、真空ポンプや真空の圧力に耐えるチャンバーを必要とするので、この方法を実施するための装置が高価となる欠点を有する。

なお、窒素などのキャリアガスでHMDS蒸気を単に基板表面へ搬送する④ベーパーフロー法など

4

が試みられているが、HMDS塗布前後の基板表面の水蒸気の排除について全く考慮が払われていないので、①及び②の方法と同様に、HMDXによる多数の斑点状のレジスト膜の破れは避けることができない。

このように従来周知のHMDS塗布方法はいずれも種々の欠点を有しているので、上記したように製造分野、特に2 μ m程度のパターンを必要とするLSI製造分野では、有効なHMDS塗布方法の開発が要望されているのが現状である。

本発明は上記に鑑みなされたものであり、基板又は基板上に形成した各種薄膜にHMDSを簡単に塗布する方法及びこの方法の実施に直接使用する構成が簡単で安価なHMDS塗布装置を提供することを目的とする。

この目的は、窒素ガスを流して基板表面を前処理し、これにつづいて窒素ガスが搬送するHMDS蒸気を基板表面に流してHMDSをその表面に塗布し、つづいて窒素ガスを流してその塗布表面を後処理し、その間、常時基板が窒素ガスの流れにより水蒸気と隔絶されているHMDS塗布法によつて達成される。

更にこの目的は、窒素ガス源、基板を収容する包囲空間、液相のHMDSを収容している容器、及び二位置流路切換え手段を備え、この流路切換え手段の一方の切換え位置では窒素ガス源は流路切換え手段を経て前記の包囲空間へ接続され、同時に前記の容器からの流路は閉じる、そして他方の切換え位置では窒素ガス源は前記の容器に接続され、そして前記の容器は前記の包囲空間へ接続されているHMDS塗布装置によつて達成される。

以下、添付図面により本発明を詳しく説明する。

第1図と第2図は本発明を実施するための装置の一例である。1は窒素ガス源、2は基板3を収容する包囲空間、4はHMDS液5を収容している容器、6は二位置流路切換え手段（例えば、WHITEYバルブ、SS-43YF2）、7は窒素ガス用の流量計、8は窒素ガスが搬送するHMDS蒸気用の計量計である。

まず、二位置流路切換え手段6を一方の切換え位置（第1図の状態）にして、窒素ガス源1からの高純度窒素ガス（純度約10ppm）をパイプライン9を介して包囲空間2に流し基板3を前処理

する。

次いで、二位置流路切換え手段を他方の切換え位置（第2図の状態）にして、窒素ガスをパイプライン10を介して容器4のHMDS液中に流すと、窒素ガスがキャリアガスとなってパイプライン11、9を介してHMDS蒸気が包囲空間2に流れ基板表面にHMDSが塗布される。

最後に、二位置流路切換え手段6を一方の切換え位置（第1図の状態）に戻して、HMDS蒸気の供給を止めると同時に窒素ガスを再び包囲空間2に流して基板上に塗布されたHMDS膜の表面を後処理する。

このように本発明では、最初の基板の前処理から、HMDSの塗布、後処理まで、パイプラインを介して連続して流れる窒素ガス流の中で行うので、気中の水蒸気とHMDS蒸気との反応は勿論のこと容器内壁から放出される水蒸気とHMDS蒸気との反応も殆んど回避され、上記したようなHMDXによる障害は除かれる。又、本発明は室温下で窒素ガスの流れを中断することなく前記の各工程を行うので、基板又は基板上に形成した各種薄膜の酸化を防止することができる。更に、本発明では窒素ガス及びHMDS蒸気の流れが第1図と第2図に示すように、基板8とこれに対向する平板12との狭い間隙を通って平行板の中央部に設けた排気口13へ高速に流れるので、それらの使用量を減らすことができる。

第3図は、本発明のHMDS塗布装置をレジストを塗布するスピナーに適用する場合の一例である。基板3を収容する包囲空間が、スピナー14の回転台15と、その上に配置する基板表面に対向して狭い間隙（約1mm）をもつて配置され中央部に排気口13を有する平板12とによって構成したものである。平板12はホルダー16に固定され可撓性のカバー17を介して上下に移動できるようなっている。

いま、第1図又は第2図のHMDS塗布装置のパイプライン9をスピナー14の蓋18の側壁に設けたガス供給口19に接続して、前記の方法により基板にHMDSを塗布した後、ホルダー16を上方にもち上げ、レジスト供給口20からレジストを基板上のHMDS塗布面に供給してレジストをスピナー塗布する。これにより、気中の水蒸気又は容器内壁から放出される水蒸気を高純度窒素

ガスが運び去り、流れる窒素ガスによって基板表面と容器内壁から放出される水蒸気とを常時遮断して、前処理、HMDS塗布、後処理、レジスト塗布までの全行程において基板表面を流れる高純度窒素ガスが一度も跡切れることがなく、一貫して行うことができる。

このように、第1図～第3図に示した本発明のHMDS塗布装置は、構成が簡単であり、流す窒素ガスの純度が10ppmの場合、約7.6mTorrの真空中で全ての工程が行われているのと同等であり、且つ真空の圧力に耐える真空容器や真空ポンプも全く必要としないので極めて安価である。なお、本発明の装置では前記③の方法と異なり、ガスを導くパイプライン9、10は、ガスの圧力が一気圧以上であるので、隙間があっても基板表面を流れる窒素ガスの純度は低下しない。平板12を石英など光透過性材料で構成し、これを介してHMDS塗布前に基板を紫外線で照射することにより、基板表面が活性化するので、基板へのHMDSの塗布が容易となる。

又、第1図と第2図の装置でHMDSを基板に塗布した後、包囲空間2をそのままスピナーに移し、流量計7を調節して窒素ガスを多量に流しながら包囲空間から基板を取り出し、スピナーの回転台に配置して、レジストのスピナー塗布を行うことができる。

実施例

第1図と第2図のHMDS塗布装置を用い、純度10ppmの窒素ガスを次表に示す流量で各工程に流し本発明方法を実施した。

工 程	流 速	処理時間
前処理	5 ℓ/min	5分
HMDS塗布(キャリアガス)	0.7 ℓ/min	水晶基板;5分 ガラス基板;30秒
後処理	5 ℓ/min	30分

その結果、基板とレジスト(AZ1350)の装着性は完全であり、HMDXによる斑点状のレジストの破れは全くなく、2μmのAZ1350のパターンが再現性良く得られた。

図面の簡単な説明

第1図と第2図は本発明のHMDS塗布法を実施するための装置の一例を示す正面図、第3図は本

7

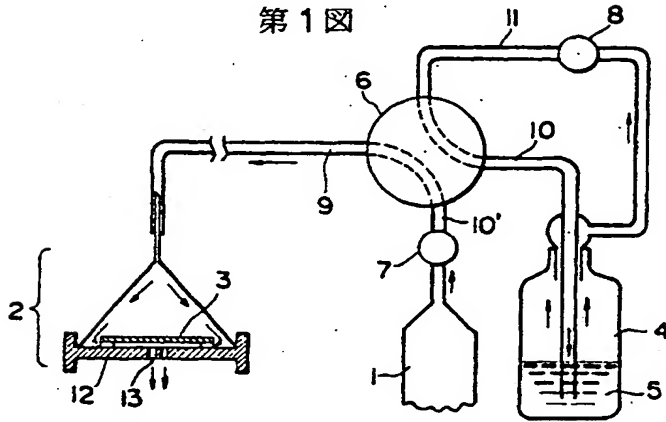
8

発明のHMDS塗布装置をレジスト塗布用のスピナーに適用した場合の断面で示す正面図。

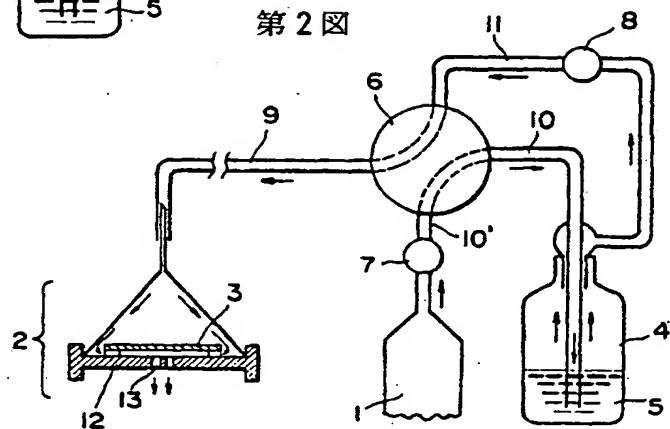
図中の符号：1…窒素ガス源、2…包囲空間、3…基板、4…容器、5…HMDS液、6…二位置

流路切換え手段、9、10、11…パイプライン、12…平板、13…排気口、14…スピナー、15…回転台。

第1図



第2図



第3図

